

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-6015

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月12日

C 08 G 59/14

NHZ

A-6561-4J

B 32 B 15/08

2121-4F

27/18

B-7731-4F

C 08 G 59/14

NHB

B-6561-4J

C 08 L 63/02

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 積層板用難燃性樹脂組成物の製造法

⑮ 特 願 昭61-150020

⑯ 出 願 昭61(1986)6月26日

⑰ 発 明 者 鎌 田 満 利 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

⑱ 発 明 者 緒 方 優 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

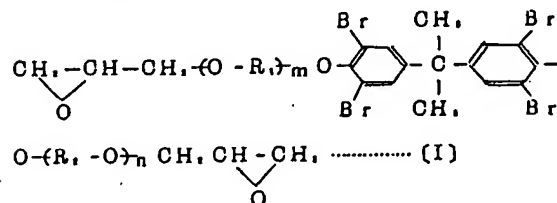
⑲ 出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 細 書

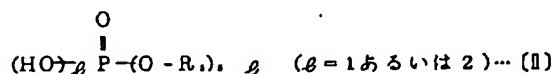
1. 発明の名称 積層板用難燃性樹脂組成物の製造法




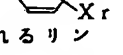
2. 特許請求の範囲

ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテルと一般式〔I〕

(R₁、R₂は、-CH₂-, -C₂H₄-, -CH₂-CH₂-、
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$

り選ばれ、m、n=1~6の整数)で示されるブロム化ビスフェノールAアルキルオキシド付加物ジグリシジルエーテルを第三級アミンを触媒として反応させた後、一般式〔II〕



(R₁は、炭素数1~6のアルキル基、,
 (p=1~3の整数、R₂は炭素数1~3のアルキル基)、 (r=1~3の整数、XはClあるいはBr)、 (p+r≤5)より選ばれる)で示されるリン酸エステルを該リン酸エステルに含有する水酸基のモル数が前二者の反応後に残存するエポキシ基のモル数より少くなるよう添加し反応させることを特徴とする積層板用難燃性樹脂組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

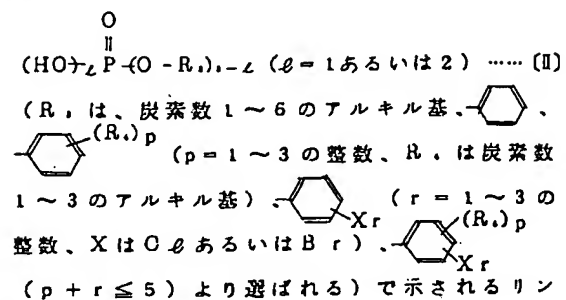
産業上の利用分野

本発明は、難燃性、可燃性、低温打抜性、貯蔵安定性に優れた積層板用難燃性樹脂組成物の製造法に関する。

従来の技術

近年、家庭用電気機器の安全性の面から、それに使用されるプリント回路基板の難燃化の要求が高まって来た。同時に、多岐にわたる要求特性項目、特に寸法精度の要求から低温打抜性

付加物ジグリシジルエーテルを第三級アミンを触媒として反応させた後、一般式〔Ⅱ〕



作用

ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと一般式〔Ⅰ〕で示されるブロム化ビスフェノール A アルキルオキシド付加物ジグリシジルエーテルを併用することにより、後者のアルキルオキシド構造により可撓性を与え、従来ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル

に応じて二者の混合比率を調整する方が良い。一般式〔Ⅰ〕において、R₁、R₂が炭素数 4 以上になると、耐熱性が若干低下し、また、メタノールリッチなフェノール樹脂との相溶性が低下する。

反応触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミンを使用する。第一、第二級アミンを使用すると、三次元の架橋構造が生成しやすくなり、フェノール樹脂との相溶性が失われる。触媒添加量としては、ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと一般式〔Ⅰ〕で示される化合物の固形重量に対し、0.05～5% の範囲が望ましい。

一般式〔Ⅱ〕で示されるリン酸エステルの水酸基は、エポキシ基との反応性が非常に高く、無触媒でも 40～50℃ 以上に加温すれば短時間で反応する。この反応性により、リン酸エステルは、ある程度高分子化したブロム化エポキシ樹脂に結合して行くため、前述の添加型リン

においては充分でなかった可撓性を発揮させ、なおかつ反応分子末端には反応基であるエポキシ基を残すことにより、可撓性に優れた反応型難燃性樹脂を得ることができる。同時に、アルキルオキシド基を分子骨格に入れることは、ブロム置換されたビスフェノール A 構造の間隔を可撓性を持つアルキルオキシド基によって広げることにより、結晶化を抑制するため貯蔵安定性が向上する。

ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと一般式〔Ⅰ〕で示されるブロム化ビスフェノール A アルキルオキシド付加物ジグリシジルエーテルの混合比については、特に制限するものではないが、可撓性、貯蔵安定性に対して効果を発揮するためには、前者 100 重量部に対し後者が 5 重量部以上であることが望ましい。後者が増加して来ると可撓性、貯蔵安定性は向上するため、単独で使用しても良い。しかし、前者に比較すると若干 Br 含有率が小さくなるため、所定の難燃効果を得るために、適用系に

酸エステル類の持つ諸欠点を顕在化させることなく、比較的自由にリン酸エステルの使用量を増加させて行くことが可能である。この様にして、Br と P の相剋効果が効果的に発揮できるところまで増加する事ができる。

一般式〔Ⅱ〕で示されるリン酸エステルの使用量については、ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと一般式〔Ⅰ〕で示されるブロム化ビスフェノール A アルキルオキシド付加物ジグリシジルエーテルの反応後に残存するエポキシ基のモル数より、リン酸エステルの水酸基のモル数が少くなるようにする必要がある。即ち、後者の水酸基の数が、前者のエポキシ基の数より多い場合、積層板用として配合されるフェノール樹脂溶液の pH が酸性側となり、フェノール樹脂の縮合反応を促進し、積層板製造時の硬化反応の速度を早くし、制御が困難となる。

リン酸エステルは、上記範囲内で特に使用量について制限するものではないが前段の反応物

の含有するBr量に対して、リン酸エステル
の含有するP量が2%未満となると、難燃性に対
する効果は低下する。上記範囲内において、リ
ン酸エステルの使用量が増加して行くと、エポ
キシ基とリン酸エステル間で反応が終了する末
端が増加し、さらにリン酸エステルの持つ可燃
性効果も加わって可燃性が向上する。

以上より、リン酸エステルの使用量について
は、適用系の所望の難燃効果、可燃性効果によ
り適時選択することができる。

一般式〔Ⅰ〕で示されるリン酸エステルの水
酸基の個数（ $\delta = 1$ あるいは2）については、
特に制限するものではなく、 $\delta = 1$ あるいは2
の単独構造物あるいはそれらの混合物を使用で
きる。一般式〔Ⅰ〕において、 $m = 1$ で示され
るリン酸エステルの使用量が増加すると、反応
系の平均分子量は高分子化し可燃性は若干低下
するが、層間密着性は向上する。

また、使用できるリン酸エステルとしては、
 R_1 が炭素数1～6のアルキル基であるアルキ

及び一般式〔Ⅱ〕で示されるリン酸エステルの
総使用量及び置換基の構造、数、混合比率を選
択することにより、所定の特性を持つ難燃性樹
脂を得ることができる。

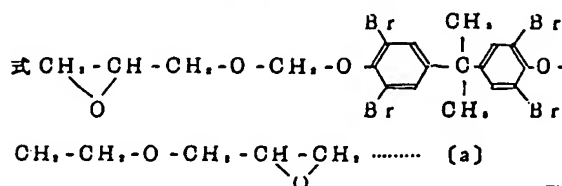
本発明の難燃性樹脂は単独で使用しても、あ
るいは比較的少量のトリフェニルホスフェート、
ブロム化ジフェニルエーテル等の添加型難燃剤
を併用することも可能であるが、いずれの場合
も、難燃性樹脂及び難燃剤の総使用量を減少す
ることができる。

実施例

次に、本発明の実施例を説明する。

実施例1

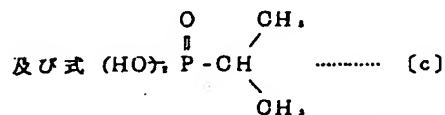
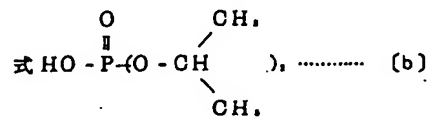
ブロム含有率48%、エポキシ当量400の
ブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテ
ルの60%トルエン溶液920gと、



ルリン酸エステル、また、 R_1 がフェニル基、
1～3置換のアルキル（炭素数1～3）フェニ
ル基、1～3置換のプロモ或はクロロフェニル
基であるリン酸エステルがある。それらも、単
独構造物でも、また以上の構造の複合物、また
それらの混合物を使用できる。アルキルリン酸
エステルにおいて、アルキル基の炭素数が6を
越えると、^{は向上するが、耐熱性は}可燃性が低下して行く傾向があり、
またメタノールの存在量が多いフェノール樹脂
溶液への溶解性が低下するため、積層板用難燃
樹脂としては不適當である。フェニルリン酸エ
ステルにおいて、フェニル基に置換されるアル
キル基の炭素数についても、上述と同じ理由で
3ヶ以内が望ましい。またフェニル基にBr或
はOが置換された場合、難燃性に対してさら
に顕著な効果を発揮する。

以上の特性的な傾向から、ブロム化ビスフェ
ノールAジグリシジルエーテルに対して、一般
式〔Ⅰ〕で示されるブロム化ビスフェノールA
アルキルオキシド付加物ジグリシジルエーテル

で示されるジグリシジルエーテルの60%トル
エン溶液613gとジメチルベンジルアミン
2.76gを三ツロフラスコに投入し、90℃で
3時間反応させた。さらに



で示されるリン酸エステル（重量比 $b/c = 1/1$ ）73gを投入し、80℃で2時間反応さ
せた（反応物(i)）。

また、別途桐油変性フェノール樹脂を次の様
にして得た。三ツロフラスコに桐油720g、
m-クレゾール580g、パラトルエンスルホ
ン酸0.74gを投入し、80℃で1時間反応後
フェノール500g、86%パラホルム450
g、25%アンモニア水35gを投入し、80
℃で反応を進めて、160℃熱盤上での硬化時

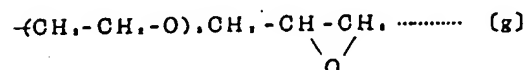
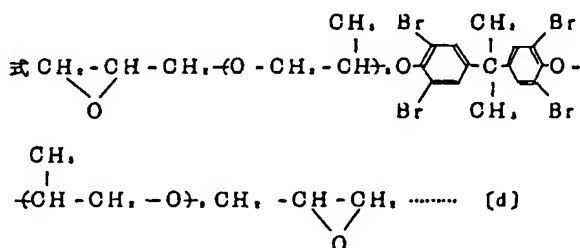
間が6分になった時点で脱水濃縮し、後にメタノールを加え樹脂分50%に調整した。

この桐油変性フェノール樹脂と前記反応物(1)を固形分比率で、桐油変性フェノール樹脂/反応物(1) = 80/20の割合で混合溶解し、このワニスを1ミルのクラフト紙に樹脂付着量50%となるよう塗工乾燥した。

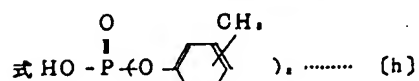
接着剤付き35μ厚銅箔1枚と前記塗工乾燥基材8枚を組合せ、加熱加圧して厚さ1.6mmの片面銅張り紙基材フェノール樹脂積層板を得た。

実施例2

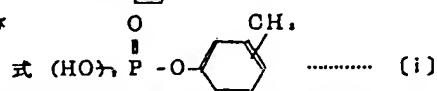
実施例1と同様のブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテルトルエン溶液1380gと



で示されるジグリシジルエーテル920gとトリエタノールアミン4.60gを三ツロフラスコに投入し、90℃で3時間反応させた。さらに、



及び



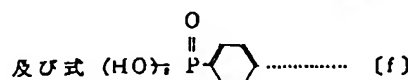
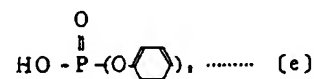
で示されるリン酸エステル(重量比h/i = 1/1)を107g投入し、80℃で2時間反応させた(反応物(3))。

実施例1の桐油変性フェノール樹脂と反応物(3)を実施例1と同比率で用い、実施例1と同様にして厚さ1.6mmの片面銅張り紙基材フェノール樹脂積層板を得た。

実施例4

実施例1と同様のブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテルの60%トルエン溶液153gと

で示されるジグリシジルエーテル60%トルエン溶液153gとトリエタノールアミン1.84gを三ツロフラスコに投入し、90℃で3時間反応させた。さらに、

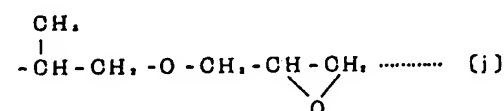
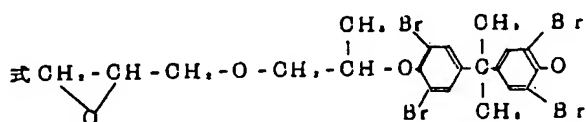
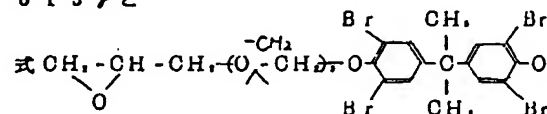


で示されるリン酸エステル(重量比e/f = 1/1)97gを投入し80℃で2時間反応させた(反応物(2))。

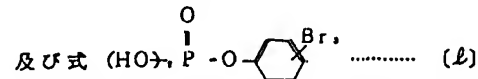
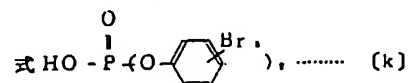
実施例1の桐油変性フェノール樹脂と反応物(2)を実施例1と同比率で用い、実施例1と同様にして厚さ1.6mmの片面銅張り紙基材フェノール樹脂積層板を得た。

実施例3

実施例1と同様のブロム化ビスフェノールAジグリシジルエーテルの60%トルエン溶液613gと



で示されるジグリシジルエーテルの60%トルエン溶液1379gとジメチルベンジルアミン9.20gを三ツロフラスコに投入し、90℃で3時間反応後させた。さらに、



で示されるリン酸エステル(重量比k/l = 1/1)534gを投入し、80℃で2時間反応させた(反応物(4))。

実施例1の桐油変性フェノール樹脂と反応物(4)を実施例1と同比率で用い、実施例1と同様にして厚さ1.6mmの片面銅張り紙基材フェノール

ル樹脂積層板を得た。

比較例 1

実施例 1 で使用した桐油変性フェノール樹脂とブロム含有率 48%、エポキシ当量 400 のブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの 60% トルエン溶液を固形分比率で、桐油変性フェノール樹脂／ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル = 80 / 20 の割合で混合溶解し、このワニスを使用して以下実施例 1 と同様の方法で厚さ 1.6 mm の片面銅張り紙基材フェノール樹脂積層板を得た。

比較例 2

実施例 1 で使用した桐油変性フェノール樹脂と比較例 1 で使用したブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとトリフェニルホスフェートを固形分比率で、桐油変性フェノール樹脂／ブロム化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル／トリフェニルホスフェート = 60 / 30 / 10 の割合で混合溶解し、このワニスを使用して以下実施例 1 と同様の方法で厚さ 1.6 mm の

片面銅張り紙基材フェノール樹脂積層板を得た。

実施例、比較例で得た積層板の試験結果を第

1 表に示す。

第 1 表

項目	単位	処 理	実施例 1	2	3	4	比較例 1	2
難 燃 性	秒	A \bar{x}	08	0.6	1.0	0.4	26	4.3
		max	3	2	3	1	45	9
絶縁抵抗	Ω	A	20×10^4	25×10^4	20×10^4	30×10^4	10×10^4	10×10^4
		D-2/100	45×10^4	50×10^4	40×10^4	35×10^4	15×10^4	80×10^4
打抜温度	°C	—	30~100	30~100	30~100	30~100	80~120	60~90
耐トリク レン性	—	煮 沸	20分	20分	20分	20分	20分	5 分
			OK	OK	OK	OK	OK	OK
難 燃 剤 総使用量	%	—	20	20	20	20	20	40
難燃樹脂 の安定性	日	25°C	30	30	30	30	15	15
			OK	OK	OK	OK	OK	OK
塗工基材 の安定性	日	25°C	30	30	30	30	3	5
			OK	OK	OK	OK	OK	OK

発明の効果

以上の試験結果から、本発明により、難燃剤の使用量が減少でき、なおかつ積層板の低温打抜性が向上する。さらに難燃性樹脂溶液及び塗工基材の貯蔵安定性が向上する点、工業的価値は極めて大である。

特許出願人

新神戸電機株式会社

代表取締役 櫻 井 泰 男

PAT-NO: JP363006015A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63006015 A

TITLE: PRODUCTION OF FLAME-RETARDING RESIN
COMPOSITION FOR LAMINATE

PUBN-DATE: January 12, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAMATA, MITSUTOSHI

OGATA, MASARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61150020

APPL-DATE: June 26, 1986

INT-CL (IPC): C08G059/14, B32B015/08 , B32B027/18 , C08G059/14 ,
C08L063/02

US-CL-CURRENT: 428/458, 428/511

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a resin composition for laminates, excellent in flame retardancy, flexibility, etc., by reacting a brominated bisphenol A diglycidyl ether successively with its alkylene oxide adduct and a phosphoric ester.

CONSTITUTION: Brominated bisphenol A diglycidyl ether (A) is reacted with an alkylene oxide adduct (B) of component (A) of formula I (wherein $R_{1<SB>2</SB>}$ and $R_{2<SB>2</SB>}$ are each $-CH_{2<SB>2</SB>-}$, $-C_{2<SB>2</SB>H_{4<SB>4</SB>}}$ or the like and m and n are each 1~6) in the presence of a tert. amine as a

catalyst.

The product is mixed with a phosphoric ester of formula II (wherein l is 1 or

2, R_{2} is a $1\sim 6$ C alkyl, phenyl, formula III or the like, p is

$1\sim 3$ and R_{4} is a $1\sim 3$ C alkyl), e.g., formula IV, in such an

amount that the number of moles of the hydroxyl groups contained in this

phosphoric ester is smaller than that of the epoxy groups left in components A

and B after the reaction and reacted to obtain the purpose flame-retarding

resin composition for laminates.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio